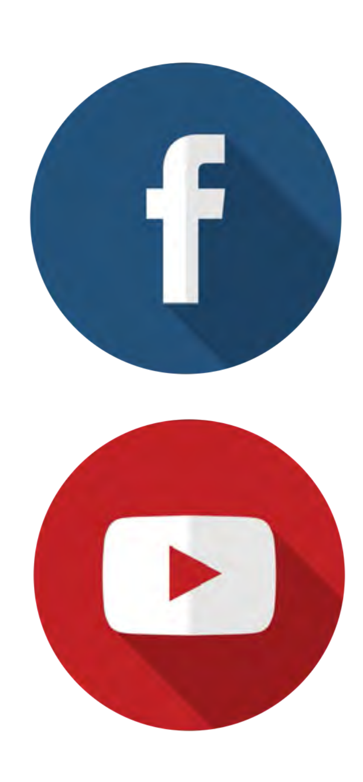

.Net
La faculté
Seek Knowledge





Les glucides

Def :

- Des molécules organique dont les carbonnes sont porteurs :
- de fonctions alcools (secondaire, primaire)
- d'une fonction aldhyde ou cétonique (fonction carbonylique) (sur C_2)
- parfois d'une fonction acide ou aminée.
- Au Total Il s'agit d'aldéhyde ou de cétone polyhydroxylées car un C est porteur soit d'un aldhyde soit d'une cétone tous les autres étant porteur de fonctions alcools.
- Présente dans toutes les & du monde vivant.
- 70 % du poids sec des végetaux
- Leur formule brute : $C_n(H_2O)_n$
- on les appelle aussi hydrate de carbone.
- on distingue 02 catégories :
  - Les molécules élémentaire non hydrolysable les oses
  - Les composé hydrolysable → osides.

* Importance en biologie :

- Rôle énergétique :

40 à 50 % des calories apportés par l'alimentatⁿ humaine sont des glucides.

Ils ont un rôle de réserve énergétique dans le foie et les muscles (glycogène)

- Rôle structural :

les glucides interviennent comme :

éléments de soutien (cellulose), de protection et de reconaissance dans la cellule.

éléments de réserve des végétaux et animaux (glycogène, amidon)

Constituant des molécules fondamentales : acide nucléique, coenzyme, vitam ---

- La place du glucose :
- principal carburant des tissus.
- seul carburant du foetus.
- rôle fondamental car tous les glucides alimentaire sont absobé sous forme de glucose ou convertis en glucose dans le foie.
- Tous les glucides sont synthétisés à partir du glucose dans l'organisme.

* Classification des oses :

Critères : Ces critères font appel au nombre d'atomes de carbone de l'ose, et la nature du carboxyle

- Le Nbre d'atomes de Carbone :

3C → triose → tetrose → pentose → Hexose → Heptose → Octose.

- La Nature du carbonyle :

Aldéhyde → Aldose, Cétone → Cétose.

- Combinaison des 2 critères :
  - Aldopentose, AldoHexose ---
  - Cétopentose ---

~~Osides~~ Oses :

- glucides simples, non hydrolysables en milieu acide, unités de base des glucides.
- monosaccharides.

* Osides :

- Des molécules dont l'hydrolyse fournit 2 ou plusieurs molécules d'oses.
- glucides complexe formé d'oses identiques ou différents.
- On distingue 2 grands groupes :

Holosides :

- liaison de n molécules d'oses simples par des liaison glycosidiques.
- Selon le Nbre d'oses : Di-, tri, Tétra-- holosides
- oligosides : qlq dizaine d'oses (2 à 10 oses)

polyosides : qlq centaines (> 10 oses)

ex : cellulose, glycogène, saccharose amidon.

- dans tous les cas les oses sont associés par une liaison osidique / glycosidique faisant intervenir le OH sur le C anomérique

Hétérosides :

- constitué d'une partie glucidique (+ou-) importante et d'un aglycone (Partie non sucré)
- liaison à des Protéines (glycoprotéines) à des lipides (glycolipides), à des bases.

exemples :

- Triose → glycéraldéhyde
- Pentose → Ribose
- Hexose → Glucose, Fructose, Galactose

- Aldose : D-Glycéraldéhyde + D. Ribose
- Cétoses : D-Fructose (hexocétose) (lévogyre)

* Structure linéaire des oses :

Def : Les oses ou monosaccarides, possèdent un squelette carboné linéaire, comportant 3 à 6 carbones (qlq fois 7, voire 8)

fonction carbonyle

Aldose	Cétose
CHO	CH_2OH ← alcool primaire
$[H-C-OH]_n$	CO
CH_2OH	$[H-C-OH]_n$ → alcool secondaire
	CH_2OH → alcool primaire

- Rappels sur le C*

porteur de 4 radicaux différents

ex : C2 du glycéraldéhyde (Aldotriose)

la molécule est dite chirale (non superposable à sa propre image dans un miroir) juste glycér aldé

les 2 composé ont les même propriétés physique, chimique et la " formule brute.

Il se diffèrent par leur activité optique.

Ce sont des isomères optique ou énantiomères.

l'image de l'autre dans un miroir

- Isomère dextrogyre (+)
- " lévogyre (−)
- Un mélange équimoléculaire de 2 énantiomorphes → Composé Racémique inactif sur la lumière polarisé.

3- Une molécule chirale est une molécule optiquement active :

- Elle renferme au moins 1 C asymétrique
- Elle n'as pas de plan de symétrie.

Remarque :

en dehors du glycéraldéhyde, il n'y a aucune relation entre la configuration stéréochimique de l'ose et son pouvoir rotatoire.

- Pour un Ose contenant nC*, il y a 2^n stéréoisomères.

* Filiation chimique selon Fischer

Formation à partir du D-Glycéraldéhyde par addition de C successif

- triose → tetrose ...
- Un triose → 02 tetrose

Les 2 aldotétrose obtenus par la synthèse de Kiliani-Fischer possèdent 2 C*

- tous les oses dérivant de D-glycéraldéhyde appartient à la Série D (C n-1 à droite)
- La plus grande majorité des oses naturels sont de la Série D
- Oses de séries L : Ils dérivent par voie chimique du L-Glycéraldéhyde.
- Par addition succesive d'un carbone on obtient à chaque étape la formation de 2 isomères

1 triose → 2 tétrose → 4 pentose → 8 hexoses.

* Conséquences de la filiation des oses :

• Il exist 2 séries d'oses : la série D et L, selon l'hydroxyle C_{n-1} dans la représentation de Fischer.

• si n est le nbre de C de la chaine le nbre de C* sera de :
- (n-2) → aldoses
- (n-3) → cétoses

• le nbre d'isomères optique :
- 2^{n-2} → aldoses
- 2^{n-3} → Cétoses

• l'activité optique d'un ose est due à la somme des effets de divers C substitués asymétriq.

• l'appartenance à une série n'implique pas le sens de déviation de la lumière polarisé sauf pour le glycéraldéhyde.

Isomères de structure :
sont des molécules qui ont la m̂ formule moléculaire mais un arg distinct de leurs atomes. * Il n'ont pas les m̂ propriétés *

Diastéréoisomères : = épimère
même conformation mais ne sont pas l'image l'un de l'autre en miroir.
ex : Glucose - Galactose - Fructose

Epimères :
2 structure qui possèdent plusieurs C substitués asymétriquement et qui ne diffèr que par la position d'un seul grp hydroxyle

exemples :
- D-glucose et D-galactose sont des épimères en C_4
- D-glucose et D-Mannose sont des épimères en C_2 (épimère chimique = vrai)

• L'épimérisation se fait par voie chimique ou enzymatique (épimérase)

• La nomenclature est la même pour les Aldoses que pour les cétose, A nbre égal de C les cétoses présentent un C* moins

Isomères de fonction :
Ce sont les aldoses et les cétoses qui ne diffèrent que par leur fonction carbonyle
ex : D-glucose et D-Fructose
glycéraldéhyde et Dihydroxyacétone

Remarque :
• Dans le glucose : Les séries D et L sont caractérisées par leur C_5
• Seul le D-glucose est reconnu par les enzymes du métabolisme.

---

* Structure cyclique des Oses :

• la structure linéaire ne reflète que certaines propriétés des oses.

• objections de la structure linéaire :

1- Formation d'acétal :
• Un aldéhyde ou un cétone vrais fixe deux molécules d'alcool.
• Un aldose ou un cétose ne fixent qu'une seul molécule d'alcool.

Aldose ou cétose + R'OH → Hémiacétal uniquement

2- mutarotation (anomères) :
la valeur du pouvoir rotatoire d'une ose (mesuré au polarimetre) n'est pas fixé immédiatement, elle le devient au bout d'un certain temps.
Ce phénomène est lié à l'existence de 2 formes isomérique, l'anomère α ou β à l'origine de la mutarotation, Ces 2 anomères diffèrent par la position dans l'espace du OH hémiacétalique.

Résumé par : Zineeddine LOUCIF

• Ces objection montrent qu'en solution les oses existent sous forme cyclique.

* Structure de Haworth:

• Le cycle est formé par une liaison dans la molécule d'ose entre la fonction carbonylique C=O (aldéhyde ou cétone) et un OH alcoolique = liaison hémiacétalique

• l'angle de liaison C-C du squelette du sucre rapprochent la fonction C=O des carbones 4 et 5 donc on pourra former un cycle de :

- 6 cotés -> pyranose C_1 avec C_5 (Glucose)
- 5 côtés -> furanose C_1 avec C_4

• Il s'effectue une rotation de 90° autour de la liaison entre le C_5 et C_6 de telle sorte que l'hydroxyle du C_5 se rapproche du grp aldéhydique du C_1.

• La structure est convexe vers l'observateur Par cette convexité les C_1 et C_6 sont proches dans l'espace.

• La rotation des valence autour du C_5 permet de mettre sur un m̂ plan les atomes participant à la cyclisation. soit le C_1, le C_5 et l'oxygène du C_5

* 02 structures cyclique sont possibles:

- La forme pyranique : un hétérocycle à 6 sommets (5C et 1 O)

-> la forme furanique : un hétérocycle à 5 sommets (4C et 1O)

Résumé par : Zineeddine LOUCIF

* Intérêt de la structure cyclique :

elle explique les objections à la structure linéaire des oses et les proprietés :

• La fonction aldéhyde ou cétonique de l'ose, partiellement dissimulée (hémiacétal) est appelée pseudoaldéhydique ou pseudocétonique.

• Il existe un nouveau C^*_1 (C_1 des aldoses C_2 des cétoses) en raison de l'hémiacétalisation interne qui conduit à 2 anomères α et β.

• L'anomère α : à un OH hémiacétalique du m̂ côté que le OH porté par le C subterminal qui détermine la série. Il a le pouvoir rotatoire le plus élevé

• L'anomère β : à les proprietés inverses.

• Les notions d'épimères sont les même pour la représentation de Haworth

• anomères :

2 structure qui ne diffèrent que par la configuration spatiale de l'hydroxyle du carbonyle, le C_1 porteur du groupement carbonyle pour les aldoses, devient le C anomérique.

Remarques:

1- en représentation de Haworth, un changement de série implique une inversion de tous les grpts porté par le cycle.

2- les cycles se forment et se rompent en permanence lorsque un cycle est en solution (mutarotation) c'est un équilibre

Remarque :

- C anomérique : C qui porte la fonct^{n} carbonyle (C_1 : Aldose ; C_2 : Cétose)

Aldose : comme D-Glucose
- Pont oxydique 1–5 pyranose } entre les C
- " " 1–4 furanose

Cétose : comme D-Fructose
- Pont oxydique 2–6 pyranose
- " " 2–5 furanose

Anomérie :

→ Pour un sucre de Série D
- α : le C_1 est d'anomérie α si le OH se situe sous le plan du cycle.
- β : le C_1 est d'anomérie β si le OH se situe au dessus du plan

* Etude descriptive des oses :

- Trioses : glycéraldéhyde - dihydroxyacetone
→ Sous forme phosphoryles sont des intermédiaire de la glycolyse.
- Tetrose : érythrose
→ intermédiaire de la voie des pentoses phosphates.
- Pentose : ribose → élément de structure des Acides nucléique.
- ribulose → intermédiaire de la voie du .....
- Arabinose → gomme de fruit
- Hexose : glucose (D+) ou dextrose
→ sucre de fruit (principal ose utilisé par les ¢.
- Galactose → sucre de lait
- Mannose → plantes
- Fructose (D-) → fruit, miel (index de glycémie plus bas)
- Heptose :
Sédoheptulose → intermédiaire ---

Remarque :

- les anomères α et β ne dévient pas la lumière polarisée de même façon.
- Grâce a ces propriétés optique, il a été démontré que quand on met un sucre en solution un équilibre se crée entre α et β

* Projection de Haworth :

- C et pont oxydique sur un plan
- Les OH « à droite » en structure linéaire sont représentés « vers le bas »
- R̂ : permet de distinguer entre : les anomères α et β, pyranose et furanose

exemple :
- α-D-glucopyranose existe ($\frac{1}{3}$)
- β-D-glucopyranose " ($\frac{2}{3}$)
↓
(stimule l'insulinosécrétion)

* Propriétés des OSES :

I - Prop physique :

1) **Pouvoir sucrant** : n'est pas spécifique des oses certains Aa ont un gout sucré.

2) **Solubilité** : les oses sont très soluble dans l'eau (capable de faire des liaison H) mais peu soluble dans l'éthanol.

3) **Pouvoir rotatoire** : tous les oses ont une activité optique sauf (dihydroxy-acétone)

4) **Spectre d'absorbtion** :
- absorbe peu en visible et UV.
- possède un spectre en infra-rouge.

II - Prop chimique :

1) **Caractère réducteur** :
- Les glucides qui ont leur OH anomérique libre peuvent passer de la forme cyclique à linéaire.

- Quand le glucide est sous forme linéaire il est dit **réducteur** → car la fonct^n carbonyle est libre
- Cette propriété réductrice peut être mise en évidence grâce à la liqueur de Fehling.

2) Isomérisation :

en milieu Alcalin, température ambiante
→ Il y'aura isomérisation au niveau du C anomérique et de C voisin (C_1 et C_2) sans modificat^n du reste de la molécule. (Par des isomérase)
→ un Aldose est converti en cétose ou inversement.

3) Estérification :

- fonct^n alcool primaire peut être estérifié par l'acide phosphorique.
- les oses impliqués dans le métabolisme sont le plus souvent sous cette forme: glucose 6-P, fructose 1 ou 6 ou 1-6 P
→ energisat^n de ces composé.

4) Action des Acides concentrés :

- sous l'Action d'un Acide à chaud
→ Les Aldose et cétose donnent naissance au furfural ou des dérivés de furfural.
→ celui-ci peut réagir avec divers phénol et donner des colorations caractéristique.

5) Oxydation des oses :

- oxydation d'1 seul grpt aldéhydique d'aldose
→ Acides aldonique.
- oxydation de la fonct^n aldéhydique + fonct^n alcool primaire (C_6) → acides glycariques
- oxydation de la seul fonction alcool primaire
→ acide uroniques

c) Réact° avec phényl hydrazine

- À froid, réact^n avec une seul molécule
→ format^n de phénylhydrasone.
- À chaud, réact^n avec 2 molécule
→ format^n d'une osazone

Rq! : 2 Aldoses épimères en C_2 et le cétose correspondant → donnent même osazone.
ex: D-Gluc, D-Fructose, D-Mannose.

* Composés apparentés aux oses :

se dérivent des oses, structure analogue et biosynthèse analogue. les plus célèbre

→ **Les désoxyoses :**
des oses qui ont perdu une fonction OH
ex: α-L-fucose (désoxyose en C_6 du Galactose)

→ **Les osesamines :**
- des oses qui ont une fonct^n NH_2 en C_2
- elle sont rarement libre, souvent acétylé ($NH-CO-CH_3$)

ex: glucosamine - Nacétylglucosamine.
galactosamine - Nacétylgalactosamine.

→ **Les esters phosphoriques :**
ex: G6P, GA3P.

→ **Les acides uroniques :**
- des oses qui ont une fonction COOH en C_6

ex: β-D glucoronate.

Résumé par : Zineeddine LOUCIF